

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 411 219

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 33522

(54)

Colorants méthiniques, leur préparation et leurs utilisations.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²) : C 09 B 23/10; D 06 P 1/13, 3/60; D 21 H 3/80.

(22)

Date de dépôt 28 novembre 1978, à 14 h 35 mn.

(33) (32)

(31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 7 décembre 1977, n. P 27 54 403.2 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 27 du 6-7-1979.

(71)

Déposant : Société dite : BASF Aktiengesellschaft, résidant en République Fédérale
d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

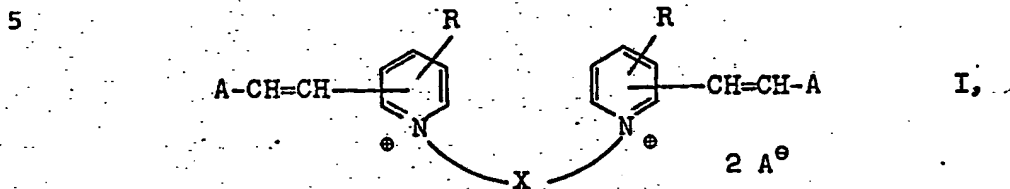
Mandataire : Office Blétry.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS-CEDEX 15

La présente invention se rapporte à des colorants méthiniques, à leur préparation et à leurs utilisations.

Les colorants selon l'invention répondent à la formule générale I



10

dans laquelle

les symboles A représentent des groupes aryle ou hétéroaryle identiques ou différents,

A⁻ représente un anion,

15 R représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, et

X représente un pont, les groupes méthine étant fixés en position alpha ou gamma.

Les groupes A sont par exemple des groupes phényle éventuellement substitués par du fluor, du chlore, du brome, 20 des groupes cyano, nitro, hydroxy, alcoxycarbonyl, carbamoyl lui-même éventuellement substitué à l'azote, alkyle, alcoxy, amino lui-même éventuellement substitué, des groupes naphthyle, styryle, furyle, thiényl, pyridyle, indolyle, benzofuryl, benzothiényl, pyrazolyle, oxazolyle, thiazolyle, triazolyle, oxadiazolyle, 25 thiadiazolyle, benzimidazolyle, indazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, carbazolyle, phénothiazinyle ou phénoxazinyle, éventuellement substitués par des groupes alkyle, alcoxy, hydroxy, carboxy ou amino substitué.

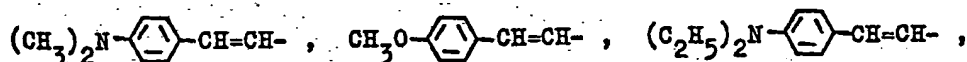
Comme exemples particuliers de groupes A, on peut citer 30 les suivants :

Chlorophényle, bromophényle, cyanophényle, nitrophényle, méthoxycarbonylphényle, éthoxycarbonylphényle, hydroxyphényle, aminocarbonylphényle, diméthylaminocarbonylphényle, diéthylaminocarbonylphényle, méthylphényle, éthylphényle, cyclohexyl- 35 phényle, phénylphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, butoxyphényle, phénoxyphényle, aminophényle, méthylaminophényle, éthylaminophényle, benzylaminophényle, butylaminophényle, phénylaminophényle, cyanéthylaminophényle, diméthylaminophényle,

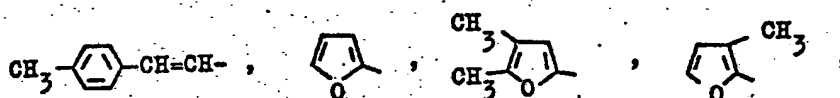
- diméthylaminochlorophényle, diméthylaminométhylphényle,
 diméthylaminométhoxyphényle, diméthylaminonitrophényle,
 diméthylaminocarbométhoxyphényle, diéthylaminophényle,
 éthoxydiéthylaminophényle, dipropylaminophényle, di-n-butyl-
 5 aminophényle, dibenzylaminophényle, di- β -cyanéthylaminophényle,
 di- β -méthoxyéthylaminophényle, N-méthyl-N-éthylaminophényle,
 N-butyl-N-méthylaminophényle, N-méthyl-N-benzylaminophényle,
 N-éthyl-N-méthoxybenzylaminophényle, N-cyclohexyl-N-benzyl-
 aminophényle, N-bêta-cyanéthyl-N-benzylaminophényle, N-bêta-
 10 éthoxyéthyl-N-benzylaminophényle, N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-
 N-benzylaminophényle, di-benzylamino-chlorophényle, dibenzyl-
 aminométhoxyphényle, dibenzylaminométhylphényle, N-méthyl-N-
 bêta-cyanéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle,
 N-propyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle, N-butyl-N-bêta-cyanéthyl-
 15 aminophényle, N-méthyl-N-bêta-méthoxycarbonyléthylaminophényle,
 N-méthyl-N-bêta-éthoxycarbonyléthylaminophényle, N-méthyl-N-
 bêta-carbamoyléthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-diméthylcarbamoyl-
 éthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-méthoxycarbonyléthylamino-
 phényle, N-éthyl-N-bêta-éthoxycarbonyléthylaminophényle, N-éthyl-
 20 N-bêta-carbamoyléthylaminophényle, pipéridinophényle, pyrrolidi-
 nophényle, morpholinophényle, thiamorpholinophényle, pipérazi-
 nophényle, N-méthylpipérazinophényle, N-benzylpipérazinophényle,
 N-méthyl-N-phénylaminophényle, N-cyanéthyl-N-phénylaminophényle,
 diphénylaminophényle, N-méthyl-N-4-éthoxyphénylaminophényle,
 25 N-méthyl-N-4-méthoxyphénylaminophényle, N-méthyl-N-4-méthylphé-
 nylaminophényle, N-méthyl-N-2-méthylphénylaminophényle,
 N-méthyl-N-cyanométhylaminophényle, N-éthyl-N-cyanométhylamino-
 phényle, N-benzyl-N-bêta-cyanéthyl- ou -N-cyanométhylaminophényle,
 N-méthyl-N-bêta-acétoxyéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-
 30 acétoxyéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-propoxyéthylamino-
 phényle, N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthylaminophényle, N-méthyl-N-
 bêta-hydroxyéthylaminophényle, diméthylaminohydroxyphényle,
 diéthylaminohydroxyphényle, dibenzylaminohydroxyphényle,
 diméthylaminoacétylaminophényle, diéthylaminoacétylaminophényle,
 35 N-éthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-
 diméthylaminoéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-diméthylamino-
 éthylaminophényle, N-bêta-cyanéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-
 aminophényle, N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-N-bêta-diméthylami-

noéthylaminophényle, N-bêta-hydroxyéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-
aminophényle, N-bêta-méthoxyéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-
aminophényle, N-éthyl-N-bêta-diéthylaminoéthylaminophényle,
N-éthyl-N-bêta-dibenzylaminoéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-
5 pipéridinoéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-morpholinoéthyl-
aminophényle, chlorure de N-éthyl-N-bêta-triméthylammonium-éthyl-
aminophényle, chlorure de N-méthyl-N-bêta-triméthylammonium-
éthylaminophényle, chlorure de N-méthyl-N-bêta-diéthylbenzyl-
ammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-benzyl-N-bêta-dimé-
10 thylbenzylammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-éthyl-N-bêta-
pyridinium-éthylaminophényle, diméthylaminonaphtyle, diéthyl-
aminonaphtyle, dibenzylaminonaphtyle, tolylméthylaminonaphtyle,
éthoxyphénylaminonaphtyle, hydroxynaphtyle, hydroxyméthoxy-
carbonylnaphtyle, méthoxycarbonylméthoxynaphtyle,

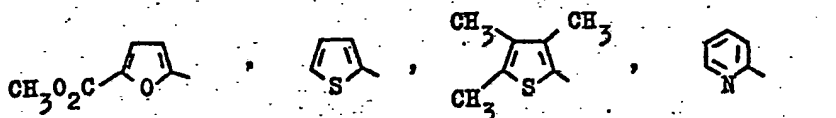
15



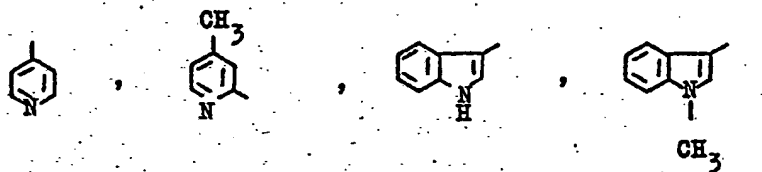
20



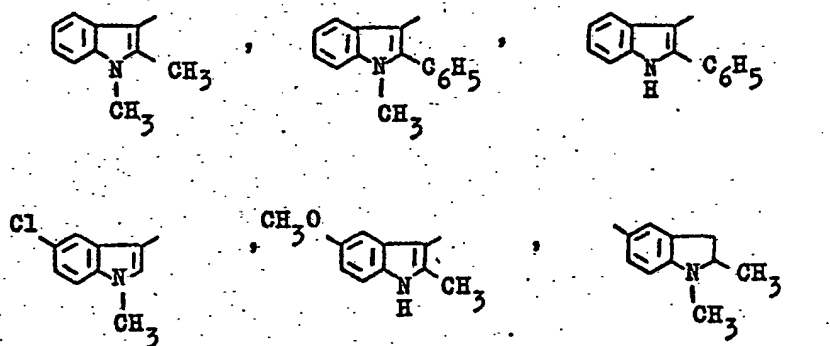
25



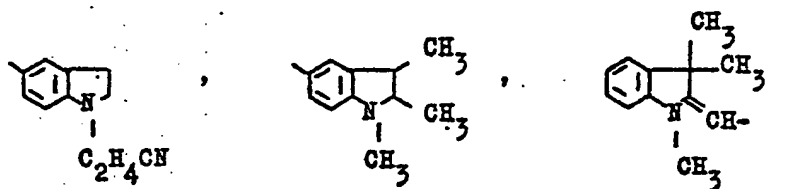
30



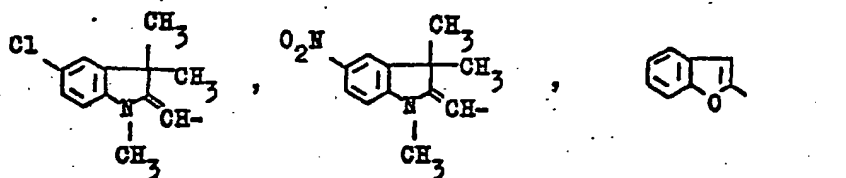
35



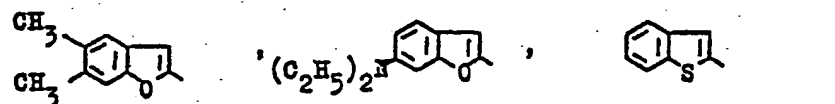
5



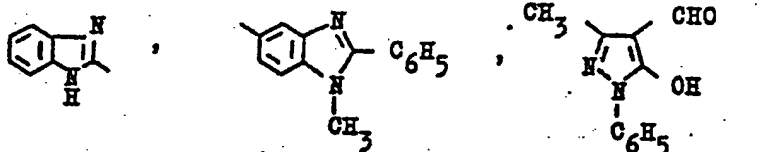
10



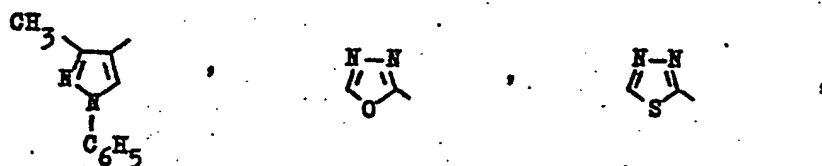
15



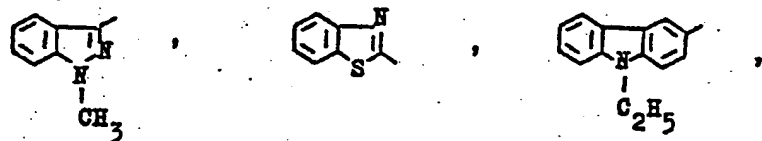
20



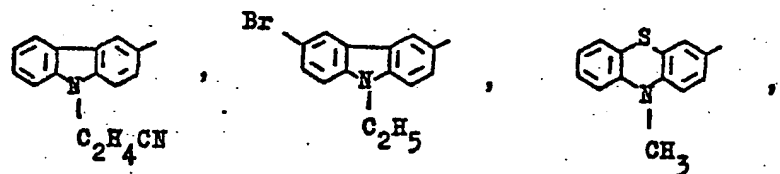
25

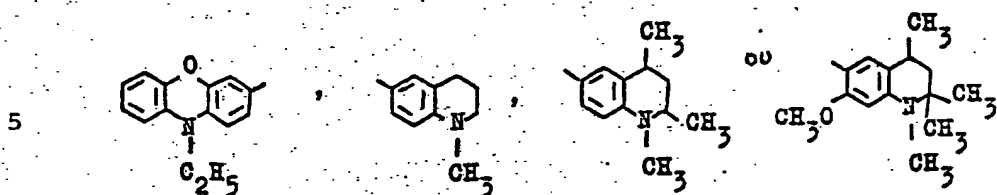


30

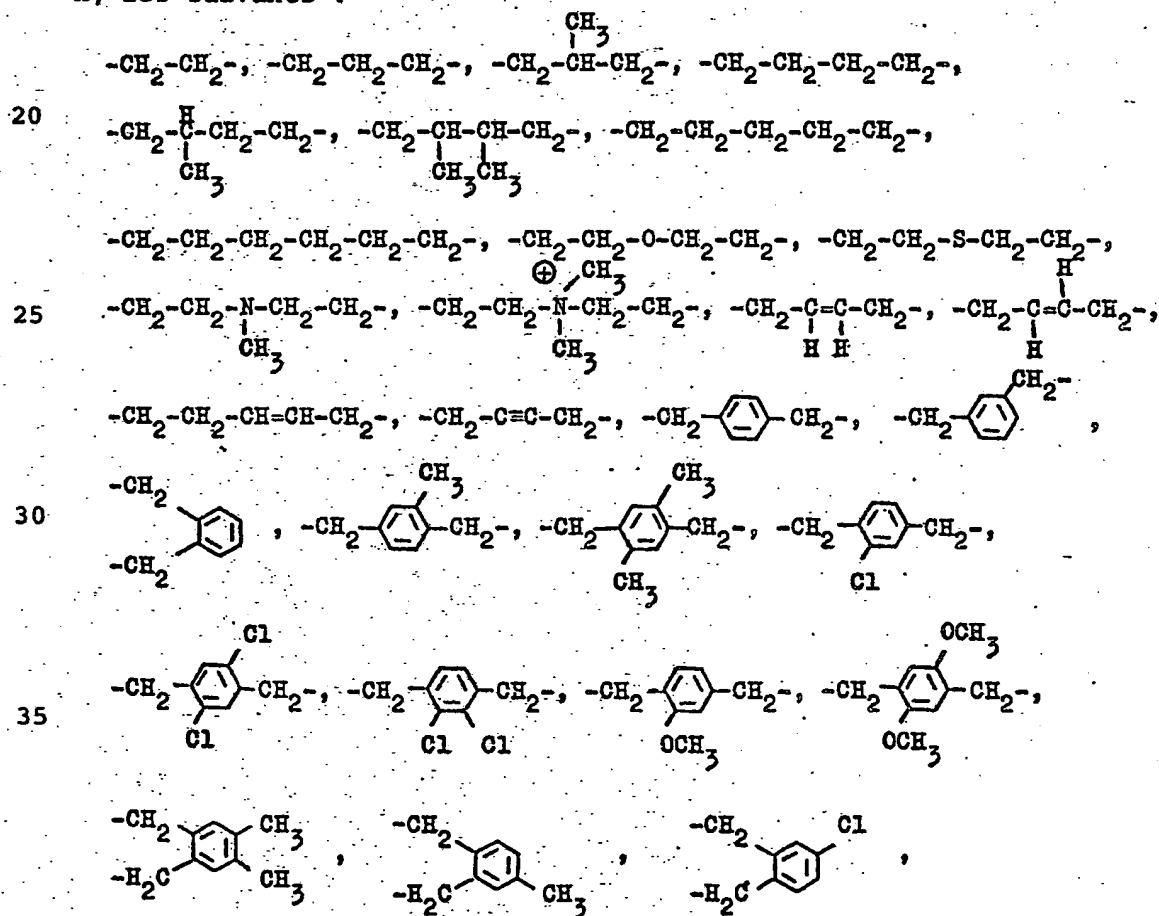


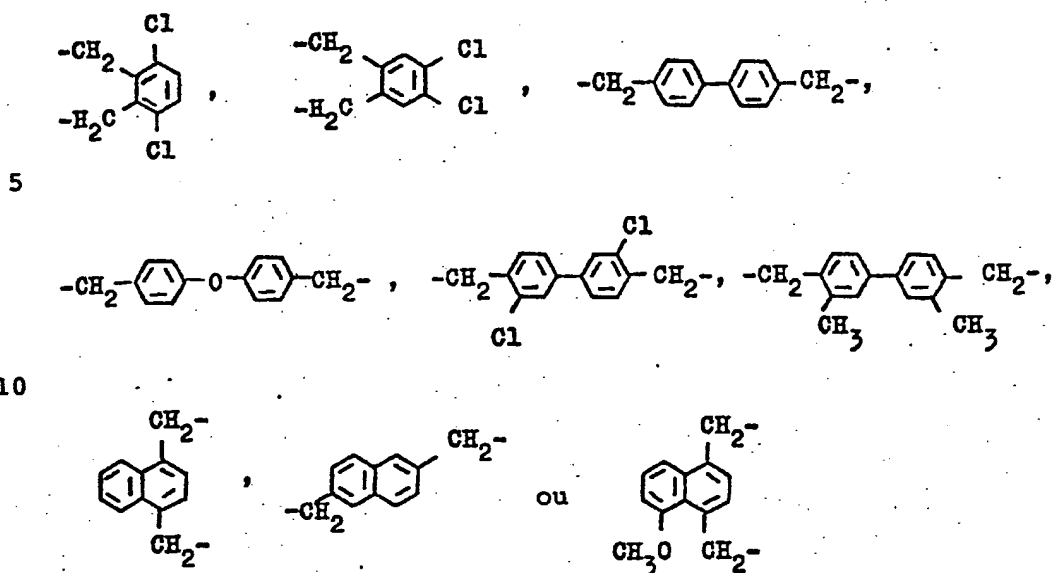
35





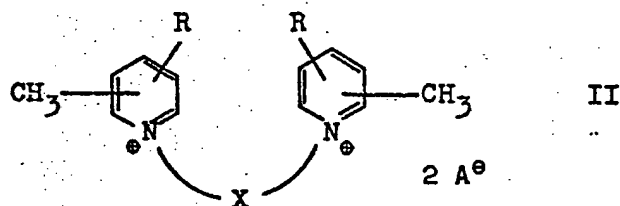
- 10 Les ponts X peuvent consister en groupes aliphatiques ou aromatiques et contenant des hétéroatomes ; on citera par exemple des groupes alkylène éventuellement interrompus par des atomes d'oxygène, des groupes -NH- ou des atomes de soufre ; des groupes phénylène, diphenylène ou naphtylène éventuellement substitués
- 15 ou des groupes cycloalkylène saturés contenant éventuellement des hétéroatomes. On citera par exemple en détail, parmi les ponts X, les suivants :





Les anions A^\ominus sont par exemple des anions organiques ou minéraux et par exemple des anions fluorure, chlorure, bromure, iodure, perchlorate, bisulfate, sulfate, disulfate, aminosulfate, nitrate, dihydrogénophosphate, hydrogénophosphate, phosphate, bicarbonate, carbonate, méthylsulfate, éthylsulfate, cyanate, thiocyanate, tétrachlorozincate, borate, tétrafluoborate, acétate, chloracétate, cyanacétate, hydroxyacétate, aminoacétate, méthylaminoacétate, di- et tri-chloracétate, 2-chloropropionate, 2-hydroxypropionate, glycolate, thioglycolate, thioacétate, phénoxyacétate, triméthylacétate, valérate, palmitate, acrylate, oxalate, malonate, crotonate, succinate, citrate, méthylène-bis-thioglycolate, éthylène-bis-iminoacétate, nitrilotriacétate, fumarate, maléate, benzoate, méthylbenzoate, chlorobenzoate, dichlorobenzoate, hydroxybenzoate, aminobenzoate, phtalate, téréphtalate, indolylacétate, chlorobenzène-sulfonate, benzène-sulfonate, toluène-sulfonate, biphényle-sulfonate et chlorotoluène-sulfonate.

Pour préparer les composés répondant à la formule I, on peut condenser des composés répondant à la formule II



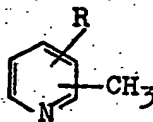
avec des aldéhydes répondant à la formule III



III

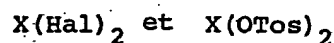
ou des dérivés de ces aldéhydes, par exemple des sels d'immonium.

5 Les composés de formule II sont eux-mêmes obtenus par exemple par réaction de composés répondant à la formule



10

avec des composés répondant à l'une des formules



15

dans lesquelles Hal représente le chlore ou le brome et Tos représente le radical tolylsulfonyle.

On trouvera des détails plus complets relativement à ces réactions dans les exemples ci-après.

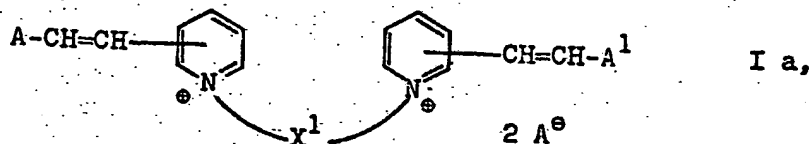
20

Les composés répondant à la formule I conviennent en particulier à l'utilisation pour la coloration du papier et également des fibres à modification anionique. Sur papier, on obtient des nuances jaunes à rouge bleuâtre possédant les solidités habituelles. Les nouveaux colorants à molécule doublée se distinguent par une haute affinité pour les pâtes de bois blanchies, c'est-à-dire que la plus grande partie du colorant monte sur le papier. Ces colorants sont donc particulièrement non polluants et économiques à l'utilisation.

25

Les composés répondant à la formule Ia

30

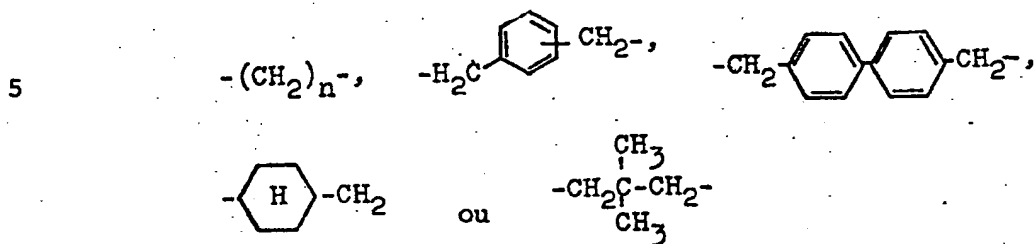


35

dans laquelle

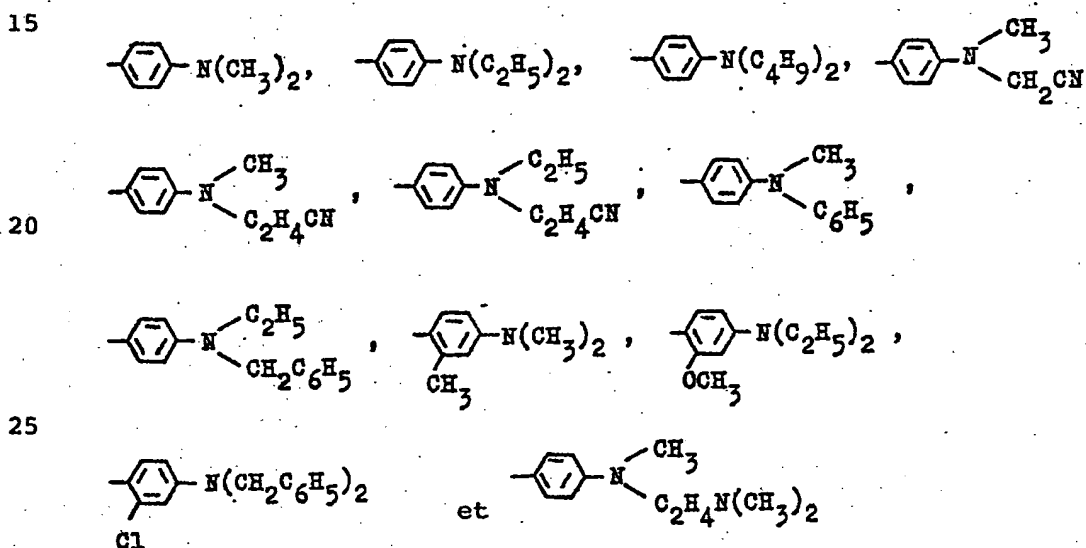
A¹ représente un groupe aminophényle disubstitué à l'azote, indolyne ou carbazolyne portant encore le cas échéant des

substituants chloro, méthoxy, éthoxy, méthyle ou éthyle, et X^1 représente



10 n est un nombre de 2 à 10 et A^6 a les significations indiquées plus haut, sont particulièrement intéressants.

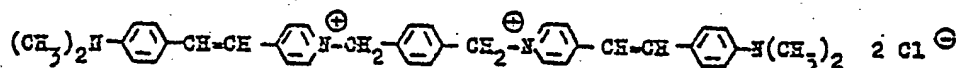
Parmi les groupes aminophényle les plus appréciés, on citera par exemple les suivants :



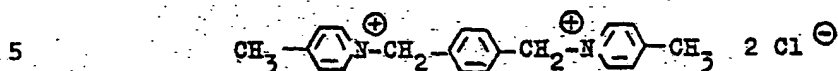
30 n est de préférence un nombre de 3 à 6 et dans les radicaux xylène, on apprécie tout spécialement les dérivés en para.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

35 Exemple 1



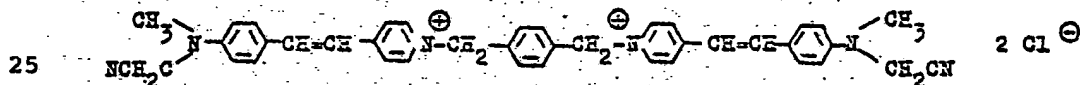
On chauffe au reflux pendant 3 heures 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 9 parties du composé de formule



dans 30 parties d'acide acétique à 30 %. Après refroidissement, onessore et on sèche. On obtient une poudre de colorant rouge bien soluble à l'eau, qui colore les pâtes de bois et la cellulose
10 au sulfite blanchie en nuances rouges. Les eaux résiduelles sont peu colorées.

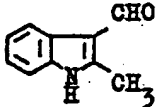
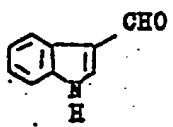
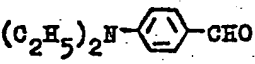
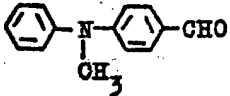
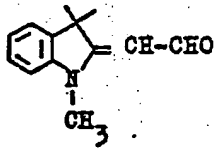
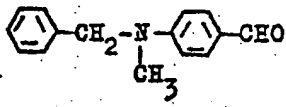
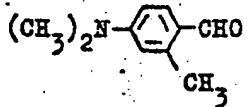
Le colorant à groupes méthylène actifs mis en oeuvre à la préparation a lui-même été obtenu de la manière suivante : on chauffe lentement au reflux 87,5 parties de dichlorure de
15 p-xylylène et 93 parties de gamma-picoline dans 500 parties d'éther monométhyllique de l'éthylène-glycol. Après 5 mn d'ébullition à 130°C, le sel quaternaire commence à cristalliser. On agite encore pendant 15 mn, on refroidit et on dilue par 1 litre d'acé-
tone. Onessore. On obtient 150 parties d'un produit incolore
20 bien soluble à l'eau. Teneur en chlore : calculée : 19,6 % ; trouvée : 18,6 %.

Exemple 2



On dissout à chaud 16,2 parties de N-méthyl-N-cyanométhyl-p-aminobenzaldéhyde et 9 parties du sel quaternaire de l'exemple 1 dans de l'éthanol. On ajoute 0,5 partie de pyridine et on porte
30 au reflux pendant 1 heure. On dilue par l'acétone et onessore le précipité. Le colorant teint les pâtes de bois blanchies en nuances orangées, laissant les eaux résiduelles pratiquement incolores.

On a formé des colorants par un mode opératoire analogue
35 à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après.

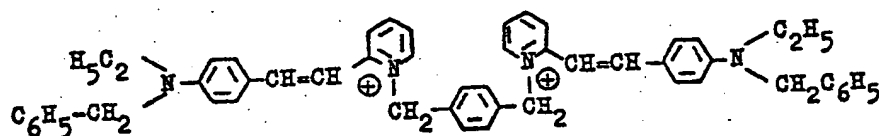
	Aldéhyde	Nuance
5		jaune rougeâtre
10		jaune rougeâtre
15		rouge
20		brun orangé
25		rouge
30		brun orangé
35		rouge

	Aldéhyde	Nuance
5		rouge
10		rouge
15		rouge bleuâtre
20		orangé
25		orangé
30		orangé
35		

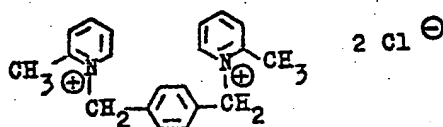
5

15

20



25



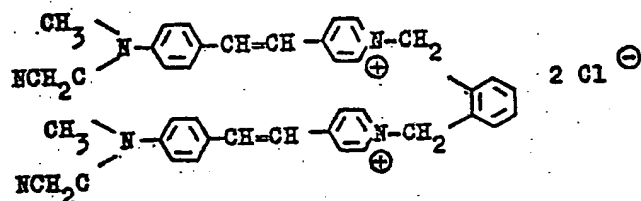
30

35

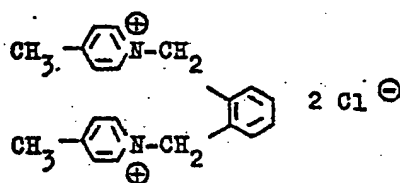
On a préparé d'autres colorants à partir des aldéhydes identifiés dans le tableau ci-après. Lorsqu'on se sert de ces produits de condensation pour colorer le papier, on obtient les nuances indiquées dans la deuxième colonne du tableau.

Aldéhyde	Nuance
5 <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C</chem>	brun orangé
10 <chem>COc1ccccc1C(=O)N(C)C</chem>	brun
15 <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C</chem>	orangée
20 <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C</chem>	orangée
25 <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C</chem>	orangée
30 <chem>CC1=CC=C2C(=C1)C(=O)N(C)C2</chem>	jaune
35 <chem>c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)C=O</chem>	jaune

Aldéhyde	Nuance
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	rouge
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	rouge
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} \end{array}$	brun

Exemple 4

On dissout dans l'éthanol 9 parties du sel quaternaire répondant à la formule

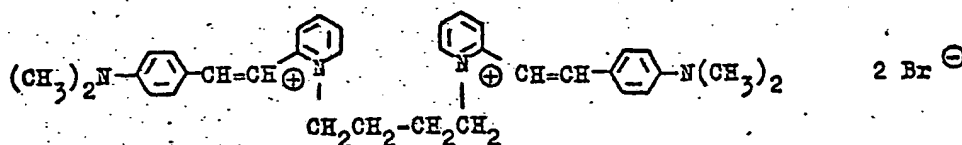


et 16,2 parties de N-méthyl-N-cyanométhyl-p-aminobenzaldéhyde et après addition de 0,5 ml de pyridine, on fait bouillir 2 heures. Après dilution à l'acétone, essorage et séchage, on obtient 25 parties du colorant (fondant à 110-112°C, déc.), qui colore les pâtes de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances orangées. Les eaux résiduelles sont à peine colorées.

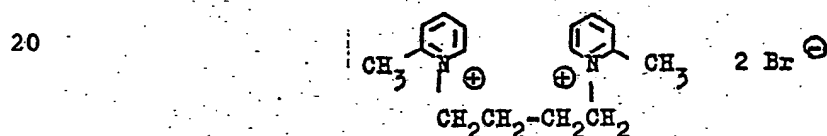
Le composant à groupes méthylène actifs a été lui-même obtenu par réaction de quantités équimoléculaires de dichlorure d'o-xylène et d'alpha-picoline dans l'éther monométhylque de l'éthylène-glycol. Il fond à 245°C (déc.) ; rendement : 70 % ; teneur en chlore : calculée : 19,6 % ; trouvée : 19 %.

Lorsqu'on part de l'aldéhyde de l'exemple 1 ou de ceux de l'exemple 3, on obtient des colorants pour papiers qui possèdent des propriétés analogues.

Exemple 5



15 On fait bouillir au reflux pendant 1 heure 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 20,1 parties du sel quaternaire répondant à la formule



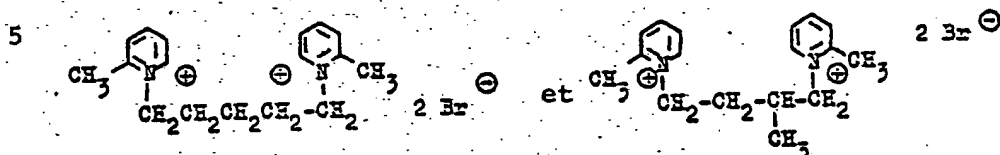
25 dans 50 parties d'éthylglycol en catalysant par la pipéridine. Après refroidissement, on essore le précipité, on le lave au méthanol et on le sèche.

On obtient 20 parties d'un colorant qui teint le papier en nuances orangées. Le sel quaternaire mis en oeuvre a été préparé de la manière suivante : on fait bouillir au reflux pendant 5 heures 34 parties d'alpha-picoline et 43 parties de 1,4-dibromobutane dans 100 parties d'éther monométhylque de l'éthylène-glycol. Après refroidissement, on dilue à l'acétone et on essore. On obtient 64 parties d'une substance hydrosoluble fondant à 254-256°C.

35 On a préparé à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après d'autres colorants donnant les nuances indiquées dans la deuxième colonne du tableau.

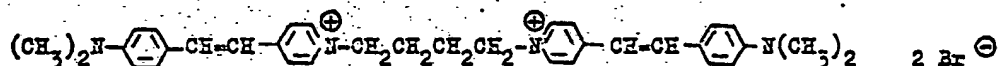
	Aldehyde	Nuance
5	<chem>(CC)Nc1ccc(C=O)cc1</chem>	orangée
10	<chem>O=Cc1c[nH]c2ccccc12</chem>	jaune
15	<chem>CCNc1ccc(C=O)cc1-c2ccccc2</chem>	jaune
20	<chem>COc1cc(C=O)ccc1N(CC)CC</chem>	rouge orangé
	<chem>CCN(CC)CCN(CC)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	jaune
25	<chem>CCN(CC)CCN(CC)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	jaune
30	<chem>CCN(CC)CCN(CC)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	jaune
35	<chem>CCN(C)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	jaune

On obtient des colorants possédant des propriétés techniques analogues à l'utilisation en partant des sels quaternaires ci-après :



Exemple 6

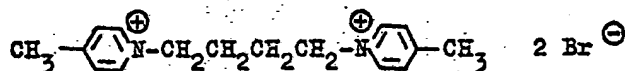
10



15

On fait bouillir au reflux pendant 5 mn 20 parties du composé à groupes méthylène actifs répondant à la formule

20.



25

et 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthylène-glycol contenant un peu de pipéridine. Après refroidissement, on essore. On obtient 20 parties d'un produit fondant à 297-299°C et qui colore le papier dans la masse en nuances rouges en laissant des eaux résiduelles peu colorées.

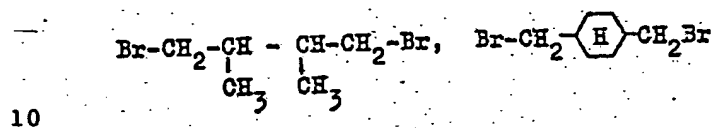
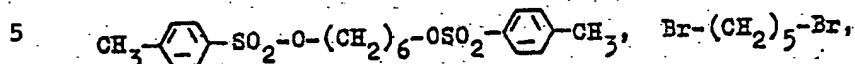
On obtient des colorants analogues en partant des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après.

30

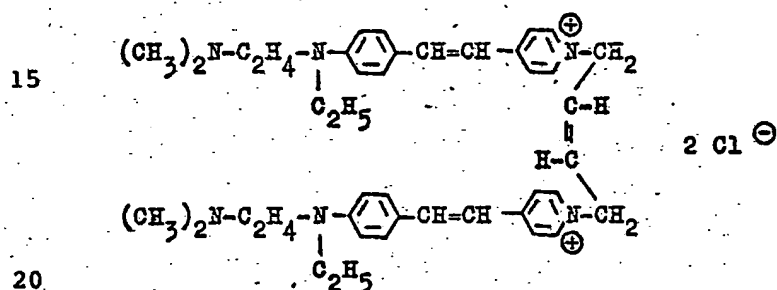
35

	Aldéhyde	Nuance
5	<chem>(CC)Nc1ccc(C=O)cc1</chem>	rouge
10	<chem>CCN(CC)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	brun-rouge
15	<chem>O=C1C=CC2=CC=CC=C2N1</chem>	jaune
20	<chem>CCN1C=CC2=CC=CC=C2N1C=O</chem>	jaune rougeâtre
25	<chem>COc1cc(C=O)ccc1NCC[N+](C)(C)C</chem>	rouge bleuâtre
30	<chem>CCN(CC)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	orangée
35	<chem>CCN(C)Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	jaune

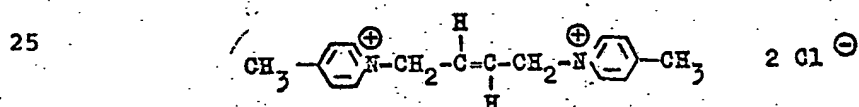
On obtient des colorants possédant des propriétés analogues lorsque, pour la quaternisation de la gamma-picoline, on utilise les composés ci-après :



Exemple 7



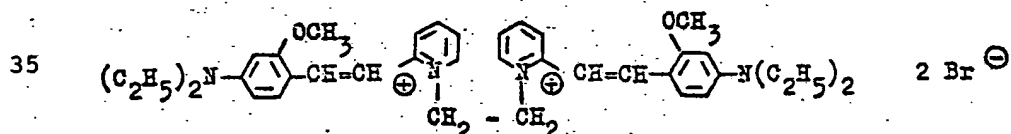
On fait bouillir pendant 3 heures au reflux 7,8 parties du composé de formule



et 11 parties de N-éthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-p-aminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthanol contenant 1 ml de pyridine.

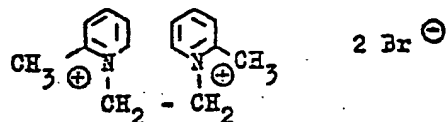
30 On vidange le colorant liquide qui teint le papier en nuances rouges.

Exemple 8



On chauffe un court moment au reflux 20,7 parties de 2-méthoxy-4-diéthylamino-benzaldéhyde, 18,7 parties du sel quaternaire répondant à la formule

5



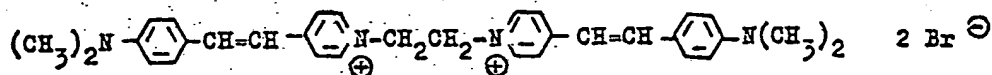
10 et 40 parties d'éthylglycol en présence de 2 parties de pipéridine. On refroidit et on purifie le colorant par trituration avec de l'acétone.

Rendement : 14 parties d'un colorant fondant à 295°C (déc.) et qui donne sur papier une nuance rouge-bleuâtre.

15 On a préparé des colorants analogues à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après :

	Aldéhyde	Nuance
20		jaune
25		jaune rougeâtre
30		orangée
35		orangée

Exemple 9



5

On fait bouillir pendant 1 heure 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 18,7 parties du composé de formule



10

dans 40 parties d'éthylène-glycol en présence de 2 parties de pipéridine. On essore, on lave à l'alcool et on sèche. Rendement : 15 parties d'un colorant qui teint le papier en nuances rouge-bleuâtre.

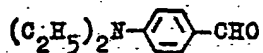
15

On a obtenu des résultats analogues avec les aldéhydes énumérés dans la première colonne du tableau ci-après :

20

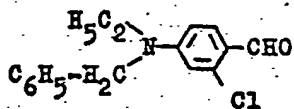
Aldéhyde

Nuance



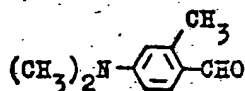
rouge bleuâtre

25



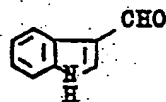
rouge

30

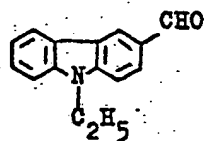


brun

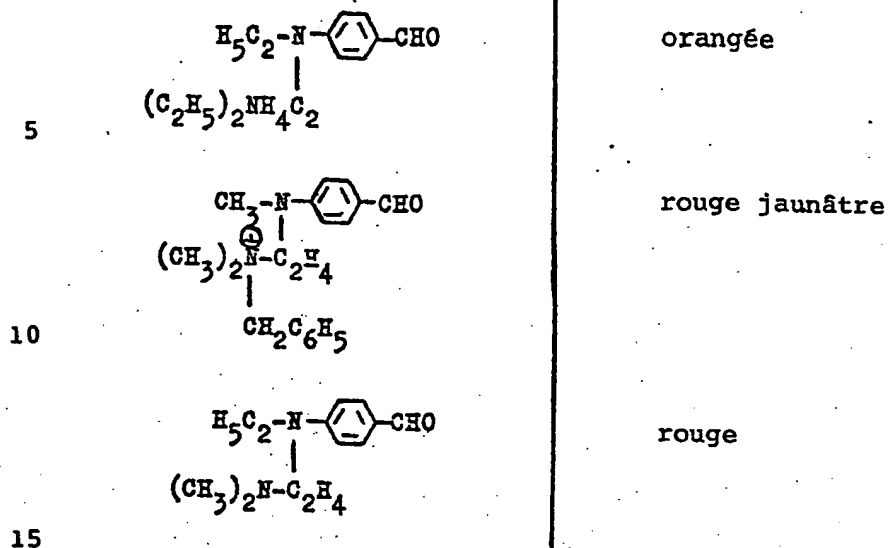
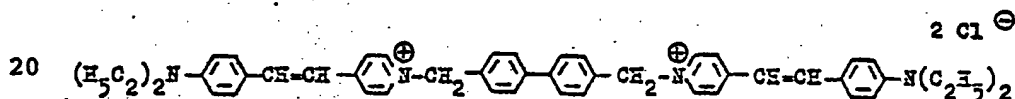
35



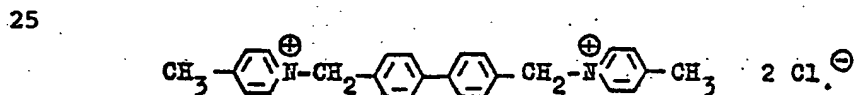
jaune rougeâtre



orangée

Exemple 10

On fait bouillir au reflux pendant 3 heures 11 parties du sel quaternaire répondant à la formule



et 9 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthanol contenant 1 partie de pipéridine. On coule ensuite dans 500 parties d'acétone et on essore.

Rendement : 13 parties du colorant fondant à 230-232°C.

Ce composé colore la pâte de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances rouges. Avec les deux matières, la montée du colorant est complète.

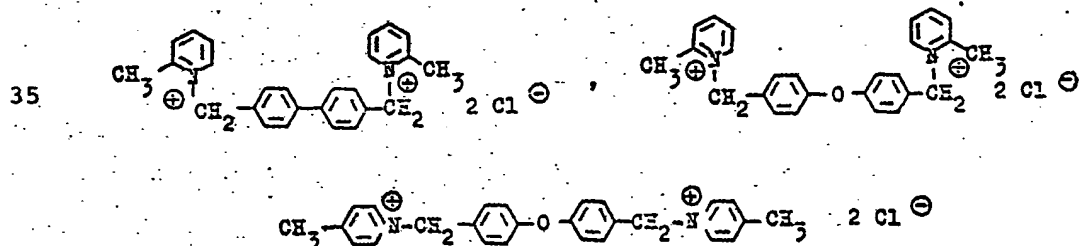
Le sel quaternaire mis en oeuvre a été préparé de la manière suivante : on chauffe lentement à 80-90°C 126 parties de 4,4'-bis-chlorométhyl-biphényle et 93 parties de gamma-picoline

dans 200 parties d'éther monométhyllique de l'éthylène-glycol. La température monte rapidement, et il faut couper le chauffage. Lorsque la réaction exothermique s'est calmée, on fait bouillir encore 2 heures au reflux, on refroidit et on dilue par 1.500 parties d'acétone. On essore et on lave à l'acétone. Rendement : 126 parties d'un composé fondant à 306-308°C.

On a préparé d'autres colorants à partir des aldéhydes identifiés ci-après :

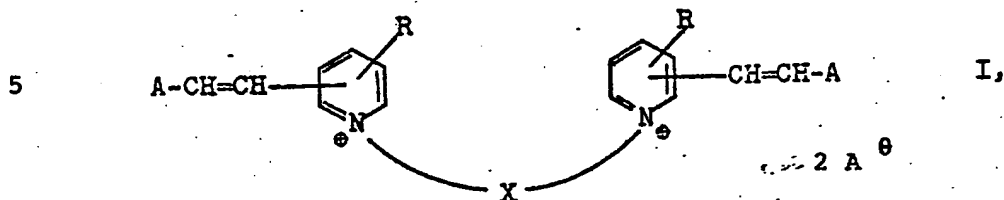
10	Aldéhyde	Nuance
		rouge
15		brun-jaune
20		jaune
25		brun-jaune

30 A partir des aldéhydes de l'exemple 2, on peut préparer d'autres colorants possédant une bonne substantivité en utilisant les sels quaternaires ci-après :



RE V E N D I C A T I O N S

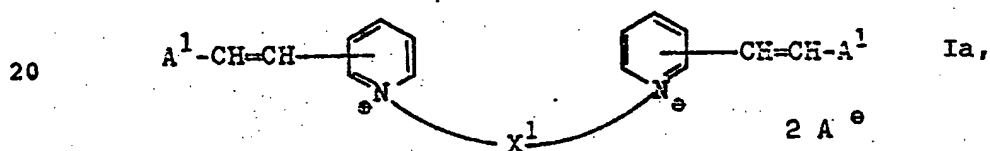
1.- Colorants méthiniques répondant à la formule générale



dans laquelle

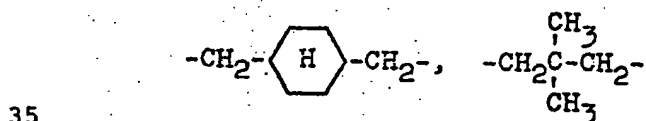
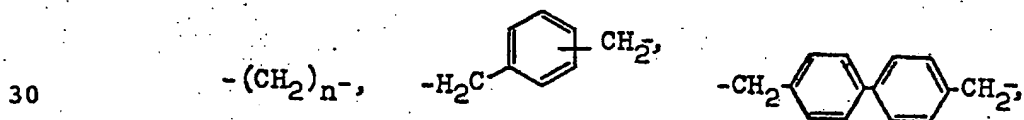
- 10 les symboles A représentent des groupes aryle ou hétéroaryle identiques ou différents,
 A^{\ominus} représente un anion,
 R représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, et
 X représente un pont, les groupes méthine étant fixés en
 15 position alpha ou gamma.

2.- Colorants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule



dans laquelle

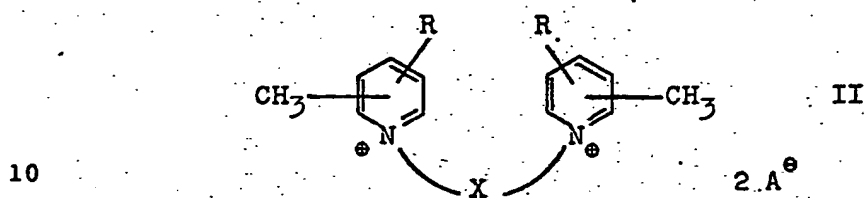
- A^1 représente un groupe aminophényle disubstitué à l'azote, indolyle ou carbazolyle, portant en outre éventuellement des
 25 substituants chloro, méthoxy, éthoxy, méthyle ou éthyle,
 X^1 représente



n est un nombre de 2 à 10, et

A^{\ominus} a la signification indiquée dans la revendication 1.

3.- Procédé de préparation des colorants selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on condense
5 des composés répondant à la formule II



avec des aldéhydes répondant à la formule III

A - CHO

III

15 ou des dérivés de ces aldéhydes, par exemple des sels d'immonium.

4.- Utilisation des composés selon la revendication 1 pour la teinture du papier et des fibres à modification anionique.